

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-148255
 (43)Date of publication of application : 06.06.1997

(51)Int. Cl. H01L 21/205
 C23C 14/00
 C23C 16/44
 C30B 35/00
 H01L 21/203
 H01L 21/304
 H01L 21/31

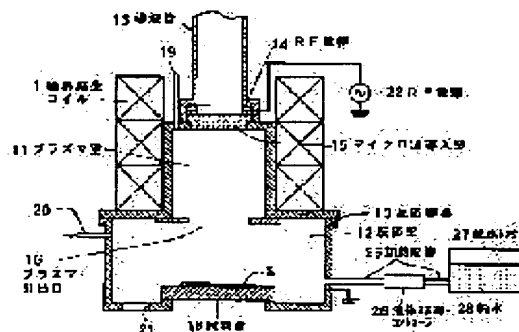
(21)Application number : 07-307701 (71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
 (22)Date of filing : 27.11.1995 (72)Inventor : MURAKAMI TOMOMI
 MORIOKA YOSHITAKA
 ENOMOTO MASAYUKI

(54) CLEANING METHOD IN REACTION CONTAINER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To raise removal efficiency of a remaining hydrofluoric acid system substance and shorten a downtime of a device by a method wherein, after hydrofluoric acid system gas is introduced into a reaction container to clean, gas of water is introduced into the reaction container to remove the remaining hydrofluoric acid system substance in the reaction container.

SOLUTION: When a reaction product adhered into a reaction container 10 is plasma-cleaned at the time of film formation of a TiN film, gas in the reaction container 10 is discharged and NF₃ gas and Ar gas are introduced from a gas introduce pipe 19 into a plasma chamber 11. Next, microwaves are introduced into the plasma chamber 11 to generate ECR plasma, and to remove a stuck substance stuck to the inside of the reaction container 10. Further, in order to remove a remaining hydrofluoric acid system substance remained in rich amount in the reaction container 10, if pure water 28 is introduced into the reaction container 10 through a heating pipe 25, since the inside of the reaction container 10 is in a vacuum, the pure water 28 is evaporated on the way of the heating pipe 25 towards the reaction container 10 and supplied to the reaction container 10 as gas.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 13.04.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-148255

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	
C 2 3 C 14/00			C 2 3 C 14/00	B
	16/44			J
C 3 0 B 35/00			C 3 0 B 35/00	
H 0 1 L 21/203			H 0 1 L 21/203	Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-307701

(22) 出願日 平成7年(1995)11月27日

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 村上 智美

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 森岡 善隆

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(72) 発明者 榎本 正幸

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住

友金属工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 森 道雄 (外1名)

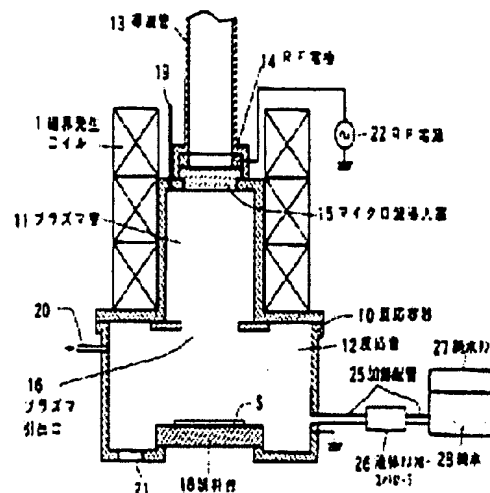
(54) 【発明の名称】 反応容器内のクリーニング方法

(57) 【要約】

【課題】 フッ素系ガスを用いたクリーニング方法であって、その後反応容器内に残留するフッ素系物質を効率良く除去して、装置のダウンタイムを短縮化し、また処理の再現性を確実に向上でき、しかも新たな汚染の問題がない反応容器内のクリーニング方法を提供する。

【解決手段】 反応容器内にフッ素系ガスを導入してクリーニングした後、反応容器内に純水のガスを導入して、残留するフッ素系物質と積極的に反応させて排気して除去する。

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応容器内にフッ素系ガスを導入してクリーニングした後、反応容器内に水（ H_2O ）のガスを導入して反応容器内に残留するフッ素系の残留物質を除去することを特徴とする反応容器内のクリーニング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体素子などの製造の際に用いられるCVD装置、PVD装置およびエッチング装置などのプラズマ処理装置の稼働時に反応容器内に付着する反応生成物をフッ素系ガスにより除去する反応容器内のクリーニング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体素子などの製造の際に用いられるプラズマ処理装置においては、反応容器内に付着する反応生成物が増加すると、これが発塵源となり、半導体素子の不良の原因になるパーティクルの問題を生じる。このため、所定のクリーニングサイクルで、反応生成物の付着物をプラズマクリーニングにより除去することが行われている。このプラズマクリーニングは、反応容器内を真空に保持した状態でクリーニング用のガスを導入してプラズマを発生させ、付着物と反応させて除去するものである。このクリーニング用のガスとして、 NF_3 、 SF_6 、 CF_4 および C_2F_6 などのフッ素系のガスがよく用いられる。

【0003】 しかしながら、フッ素系ガスによるプラズマクリーニング後には反応容器壁や反応容器内部品にフッ素系化合物もしくはこれが分解したものが吸着されて残留するという問題があった。

【0004】 このフッ素系物質が反応容器内に残留すると、反応容器内の真空度が悪化し、クリーニング前後で処理の再現性が悪化する。例えば、成膜であれば膜中に残留フッ素が混入し膜特性の悪化を生じる。

【0005】 また、メンテナンスの際、反応容器内を大気に開放する場合がある。このとき、反応容器内にフッ素系物質が残留していると、残留するフッ素系物質により高濃度のフッ酸が生成され、人体へ悪影響を及ぼす。

【0006】 これらの理由のため、反応容器内に大気を導入し、これを排気することで、この残留するフッ素系物質を除去することが行われている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の反応容器内に大気を導入し、これを排気することで、この残留するフッ素系物質を除去する方法には、効果が必ずしも安定しないか、十分でないという問題があった。これは、装置のダウンタイムを長びかせ、また処理の再現性の向上を妨げる。さらに、大気中に含まれる物質によって反応容器内が汚染されるという新たな汚染の可能

性があるという問題もあった。

【0008】 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、残留するフッ素系物質を効果良く除去して、装置のダウンタイムを短縮化し、処理の再現性を確実に向上でき、しかも新たな汚染の問題がない反応容器内のクリーニング方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、水（ H_2O ）のガスを反応容器内に導入して排気することにより、残留するフッ素系物質を除去できることを確認した。しかも、この方法によれば、従来の大気導入に比べ効果良く残留するフッ素系物質を除去できる。

【0010】 すなわち、本発明の反応容器内のクリーニング方法は、反応容器内に付着した付着物をフッ素系ガスをを用いてクリーニングした後、反応容器内に残留するフッ素系の残留物質を除去する反応容器内のクリーニング方法であって、水のガスを流してフッ素系の残留物質を除去することを特徴としている。

【0011】 上記の反応容器内に大気を導入する方法では、残留するフッ素系物質は大気中の水分と反応し、この反応生成物が排気により除去されるもの推測される。

【0012】 したがって、本発明方法により適当な量の水を反応容器内に導入すれば、大気導入に比べ水分子の数を確実にしかも大量に増加させることができる。そのため、フッ素系の残留物質を確実により効果良く除去することができる。

【0013】 また、本発明方法によれば反応容器内を大気から気密に封止した状態で、清浄な水のガスを流とができるので、大気導入による新たな汚染の問題も生じない。

【0014】

【発明の実施の形態】 本発明方法をTiN成膜用ECRプラズマCVD装置に適用する場合を例にとり、説明する。

【0015】 図1は、本発明を適用したTiN成膜用ECRプラズマCVD装置の模式的縦断面図であって、反応容器内に純水を導入する機構を備えたものである。

【0016】 反応容器10はプラズマ室11と反応室12からなる。マイクロ波導入窓15には、RF電源22に接続されたRF電極14が設けられており、マイクロ波導入窓15にTiNが付着してマイクロ波が透過できなくなるのを防止するようになっている。

【0017】 まず、TiN膜の成膜方法について説明する。排気口21から反応容器10内を排気する。プラズマ室11内にガス導入管19から H_2 、 Ar 、 N_2 ガスを導入し、反応室12内にガス導入管20からTiCl₄ガスを導入する。磁界発生コイル1に直流電流を供給し、プラズマ室11内に磁場を形成する。マイクロ波発振器（図示せず）により発生させたマイクロ波を、導波

管13を介してマイクロ波導入窓15からプラズマ室11内に導入する。ECR励起によりプラズマが発生し、試料台18上の試料SにTiN膜が成膜される。

【0018】次に、TiN膜の成膜時に反応容器10内に付着した反応生成物のプラズマクリーニング方法について説明する。反応容器10内を排気する。プラズマ室11内にガス導入管19からNF₃ガスとArガスを導入する。NF₃ガスはクリーニング用のガスであり、Arガスはプラズマを安定させるためのものである。上述のように、磁界発生コイル1によりプラズマ室11内に磁場を形成し、マイクロ波をプラズマ室11内に導入して、ECRプラズマを発生させて、反応容器10の内部に付着した付着物を除去する。このNF₃ガスによるプラズマクリーニング時には、通常、試料台18および反応容器10壁を加熱する。

【0019】しかし、NF₃ガスによるプラズマクリーニング直後は、NF₃がプラズマ中で分解して生成したフッ素系物質が反応容器10内に多く残留する。

【0020】このフッ素系の残留物質を除去するために、水を導入するのである。

【0021】図1の純水の導入機構は、反応容器1に純水を導入する機構の1例である。純水28を貯えた純水タンク27が加熱配管25を通じて反応容器10に接続される。加熱配管25の途中には純水の流量を制御するための液体マスフローコントローラ26が設けられている。

【0022】純水の反応容器10内への導入および排気は以下のようにして行うことができる。排気口21から反応容器10内を真空中に排気する。反応容器10の排気口21と真空ポンプ（図示せず）との間に設けられている排気バルブ（図示せず）を開き、反応容器10内をその状態で保持する。純水タンク27から液体マスフローコントローラ26により流量を制御しつつ、加熱配管25を通じて反応容器10内に純水28を導入する。反応容器10内は真空中に保持されているため、導入される純水28は液体マスフローコントローラ26から反応容器10へ向かう加熱配管25の途中で気化して、ガスとして反応容器10内に供給される。反応容器10内が所定の圧力に到達すると、純水の供給を止めて、排気バルブ（図示せず）を開いて反応容器10内の排気を開始する。反応容器内の水の水蒸気およびフッ素系残留物質との反応生成物が排気される。このようにしてフッ素系残留物質を減少させることができる。

【0023】フッ素系残留物質をより減少させるには、この純水の導入および排気を何回か繰り返せば良い。

【0024】また、上記方法では、排気バルブを開いた状態で純水を導入したが、純水の流量が小さければ、排気バルブを開いた状態で、排気しながら純水を供給しても良い。

【0025】図2は、反応容器内へ純水を導入する別の

機構を示す模式的断面図である。純水28を貯えた純水タンク27が加熱配管25を通じて反応容器10に接続される。純水タンク27は気密に封止できる構造であり、また純水28を加熱するヒータ30を備えている。加熱配管25の途中には純水の流量を制御するためのガスマスフローコントローラ29が設けられている。

【0026】純水の反応容器10内への導入および排気は以下のようにして行うことができる。反応容器10内を真空中に排気する。純水タンク27を加熱し、純水27を蒸気化させ、ガス状となった純水をガスマスフローコントローラ29により流量を制御しつつ、加熱配管25を通じて反応容器10内に導入する。水の水蒸気が反応容器10内に供給されて、フッ素系物質との反応生成物を生成し、これが排気されて、残留するフッ素系物質が減少する。この方法によれば、連続的にフッ素系物質を減少させることができるので、水の水蒸気を所定の時間流すことにより、残留するフッ素系物質を減少させることができる。

【0027】なお、反応容器10内を真空中に排気した後、排気バルブ（図示せず）を開いて、反応容器10内が所定の圧力に到達するまで純水の水蒸気を導入し、その後排気バルブ（図示せず）を開き、反応容器内の水の水蒸気およびフッ素系物質との反応生成物を排気しても良い。

【0028】本発明の水の導入にあたっては、純水（括弧値2MPa以上）を用いることが好ましい。試料台18および反応容器10の壁は、例えば80℃以上に加熱することが好ましい。この試料台18および反応容器10の壁の加熱は、各処理を通して常時行うことが好ましい。例えば、TiNの成膜装置においては、TiNの成膜、NF₃ガスのプラズマクリーニングの各処理を通して常時行うことが好ましい。

【0029】なお、導入する純水の適切な流量は、反応容器の内部積、圧力、排気バルブの開閉の状態により定めれば良い。流量が多いほど残留物質除去の効果は大きい。流量が多すぎると気化しにくくなるなどの問題が生じるためである。前述のTiN成膜用ECRプラズマCVD装置では、0.5~5sccm程度の流量を用いれば良い。

【0030】本発明の水の導入の際には、N₂、Arなどのガスを同時に流しても良い。

【0031】本発明のクリーニング方法は、フッ素系ガスをを用いてプラズマクリーニングを行うものである。例えば、CVD装置、PVD装置、エッチング装置のどのような装置にも適用できる。例えば、TiNのCVD装置以外に、SiO₂のCVD装置、Poly-Siのエッチング装置などがある。

【0032】本発明のクリーニング方法は、NF₃ガスプラズマクリーニング以外に、例えばSF₆、CF₄およびC₂F₆などのフッ素系のガスのプラズマクリーニ

ングに用いることができる。また、C1F3 プラズマレスクリーニングにも用いることができる。要するに、フッ素系の残留物質が生じるクリーニングに適用することができる。

【0033】

【実施例】本発明をTiN成膜用ECRプラズマCVD装置に適応した実施例について説明する。本発明を適用した装置は図1に示した装置である。

【0034】SiウエハへのTiNの成膜、NF3 ガスによるプラズマクリーニング、純水導入によるフッ素系の残留物質の除去の各処理を通じて常時、試料台18は600℃に、反応容器10の壁は100℃に加熱した。また、大気中の湿度は約40%であった。

【0035】(測定1) TiN膜を成膜した後、NF3 ガスによるプラズマクリーニングを行い、次のa、b、cのフッ素系残留物質の除去処理を行った後、再びTiN膜を成膜した。再成膜開始は、NF3 ガスによるプラズマクリーニング終了後から3時間とした。そして、T

iN膜の膜質を測定し、その前後での膜質の変化を評価した。

【0036】a、真空排気のみ。

【0037】b、排気バルブを開じた状態で大気を導入し大気圧まで戻した後、排気バルブを開き真空排気をする工程を10回繰り返して、最後は真空排気（大気サイクルフロー）。

【0038】c、排気バルブを開じた状態で0.12 kgf/cm²の圧力まで純水を導入した後、N₂で大気圧までバージして、排気バルブを開き真空排気をする工程を10回繰り返して、最後は真空排気（純水サイクルフロー）。純水導入時の純水の液体流量は100cmとし、純水の抵抗値は2MΩ。加熱配管25は60℃に加熱した。

【0039】以下に、TiN成膜条件およびNF3 プラズマクリーニング条件を示す。

【0040】

< TiN成膜条件 >

TiCl₄/N₂/H₂/Ar: 20/8/26/75 sccm

マイクロ波パワー: 2800w

マイクロ波RFパワー: 200w

成膜時間: 5分

< NF3 プラズマクリーニング条件 >

NF₃/Ar: 250/50 sccm

マイクロ波パワー: 2000w

クリーニング時間: 30分

図3は、TiN膜の比抵抗値の測定結果を示す図である。図4はTiN膜の膜力の測定結果を示す図である。比抵抗値は4端子計で、膜力はストレステスタで測定した。

【0041】a（真空排気のみ）では、処理後の比抵抗値および膜力はともに処理前と大きく変化した。図5は処理前のTiN膜を二次イオン質量分析（SIMS）で測定した結果であり、図6は処理直後のTiN膜を二次イオン質量分析で測定した結果である。処理直後のTiN膜にはフッ素（F）元素が多く含有されていることから、プラズマクリーニング時に残留したフッ素系物質が成膜時に膜中に取り込まれ、膜質の変化の原因となっていることがわかる。aの場合、プラズマクリーニング前の膜質と同等のレベルに回復するには10枚程度のダメージ成膜が必要になる。

【0042】b（大気サイクルフロー）では、aと比較すると、プラズマクリーニング後の膜質の回復は早いものの5〜6枚のダメージ成膜が必要である。

【0043】c（純水サイクルフロー）では、処理後直ちにプラズマクリーニング前の膜質とほぼ同等になっている。図7は、処理直後の膜を二次イオン質量分析で測定した結果である。フッ素（F）元素はプラズマクリーニング前の含有量よりわずかに多いが、aの結果である

図6と比較すると大幅に低下している。このことから、純水ガス導入は、残留するフッ素の除去に極めて効果があることが判った。

【0044】(測定2) SiウエハへのTiN/Ti成膜を25枚実施後、NF3 ガスによるプラズマクリーニングを行った。その後、以下の3条件によるフッ素系残留物質の除去処理を行い、反応容器内のフッ酸（HF）濃度をガス検知器で検出した。

【0045】A、排気バルブを開じた状態で大気を導入し大気圧まで戻した後、排気バルブを開き真空排気をする工程の繰り返しによるサイクルフロー（大気サイクルフロー）。

【0046】B、排気バルブを開じた状態で0.12 kgf/cm²の圧力まで純水を導入した後、N₂で大気圧までバージして、排気バルブを開き真空排気をする工程の繰り返しによるサイクルフロー（純水サイクルフロー）。

【0047】C、排気バルブを開けた状態、すなわち排気ポンプで排気をしながら、純水を液体流量100cmで5分間導入した後、排気バルブを開いてN₂で大気圧までバージして、真空排気をする工程の繰り返しによるサイクルフロー（純水サイクルフロー）。

【0048】以下に、TiN/Ti成膜条件およびNF

3 プラズマクリーニング条件を示す。

【0049】

<Ti成膜条件>
 TiCl₄/H₂/Ar : 10/50/75 sccm
 マイクロ波パワー : 2800w
 マイクロ波窓RFパワー : 200w
 成膜時間 : 2分

<TiN成膜条件>
 TiCl₄/N₂/H₂/Ar : 20/8/26/75 sccm
 マイクロ波パワー : 2800w
 マイクロ波窓RFパワー : 200w
 成膜時間 : 5分

<NF₃ プラズマクリーニング条件>
 NF₃/Ar : 250/50 sccm
 マイクロ波パワー : 2000w
 クリーニング時間 : 10分

図8は、フッ酸濃度の検出結果のグラフである。横軸はサイクルフロー回数、縦軸にフッ酸の検出時間をプロットした。図中の数字は検出されたフッ酸濃度(ppm)である。フッ酸濃度が30ppm以上に増加する傾向があるときは、フッ酸濃度が30ppm以上になる検出時間を測定し、フッ酸濃度が30ppm以下に短時間で飽和する傾向があるときは、検出時間5分でフッ酸濃度を測定した。図中の実線は、Aにおいてフッ酸濃度が30ppm以上となる検出時間を、図中の点線はBにおいてフッ酸濃度が30ppm以上となる検出時間を示している。

【0050】B(純水サイクルフロー)およびC(純水サイクルフロー)は、従来方法であるA(大気サイクルフロー)に比べ、少ないフロー回数でフッ酸濃度が低下した。すなわち、BおよびCはAに比べより短時間で反応容器内を大気に開放することができることがわかった。特に、B(純水サイクルフロー)は、従来方法であるA(大気サイクルフロー)に比べ、4分の1のフローの回数でフッ酸濃度を十分に低下させることがわかった。

【0051】この結果から純水によるサイクルフローを行うことで残留するフッ素をより効率的に除去でき、短時間で反応容器のメンテナンスにとりかかれるのでダウンタイムの短縮化が実現できることを確認できた。

【0052】

【発明の効果】上述したように、本発明によれば、残留するフッ素系物質を効率良く除去してしかも新たな汚染の問題もないので、装置のダウンタイムを短縮化でき、処理の再現性も確実に向上できる。

除去処理前後におけるTiN膜の比抵抗値の測定結果である。

【図4】プラズマクリーニングおよびフッ素系残留物質除去処理前後におけるTiN膜の膜応力の測定結果である。

【図5】プラズマクリーニング前のTiN膜の2次イオン質量分析結果である。

【図6】プラズマクリーニング後、a処理(真空排気のみ)を行った後の1枚目のTiN膜の2次イオン質量分析結果である。

【図7】プラズマクリーニング後、o処理(純水ガスフロー)を行った後の1枚目のTiN膜の2次イオン質量分析結果である。

【図8】プラズマクリーニング後の各種サイクルフローによる反応容器内のフッ酸濃度の測定結果である。

【符号の説明】

- 1 磁界発生コイル
- 10 反応容器
- 11 プラズマ室
- 12 反応室
- 13 導波管
- 14 RF電極
- 15 マイクロ波導入口
- 16 プラズマ引出口
- 18 試料台
- 19 ガス導入口
- 20 ガス導入口
- 21 排気口
- 22 RF電源
- 25 加熱配管
- 26 液体マスフローコントローラ
- 27 純水タンク
- 28 純水
- 29 ガスマスフローコントローラ
- 30 ヒータ

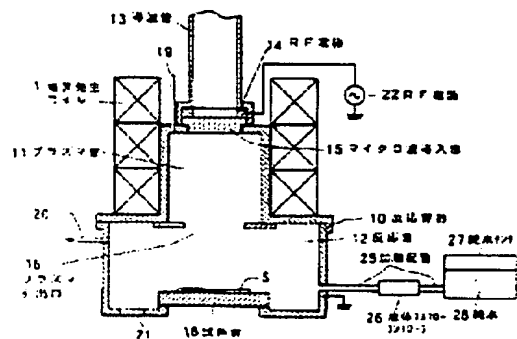
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用したTiN成膜用ECRプラズマCVD装置の模式的縦断面図である。

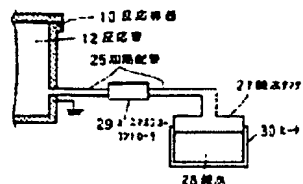
【図2】本発明の反応容器内へ純水を導入する別の機構を示す模式的部分断面図である。

【図3】プラズマクリーニングおよびフッ素系残留物質

【図 1】
図 1

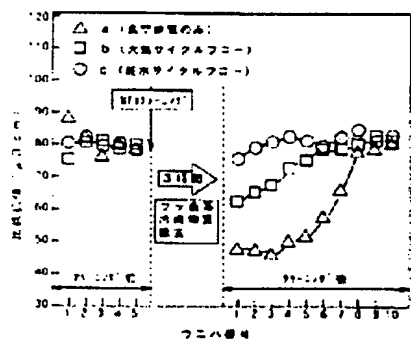


【図 2】
図 2



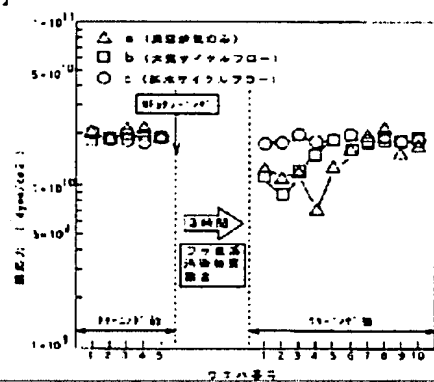
【図 3】

図 3



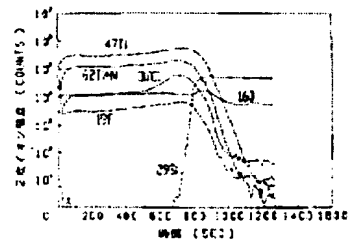
【図 4】

図 4



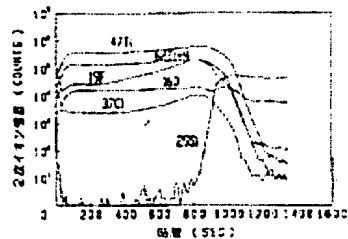
【図 5】

図 5

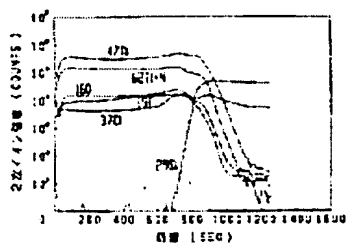


【図 6】

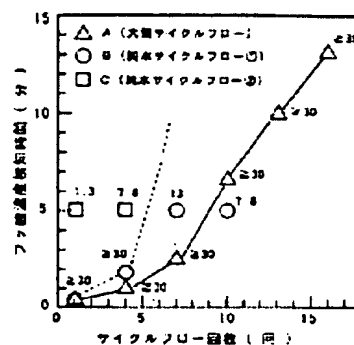
図 6



७ :



【圖 8】
圖 8



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

HO 1 L 21/304
21/31

識別記号

341

庁内整理番号

FI

H O 1 L 21/304
21/31

技術表示箇所

3 4 1 Z
C